Beiträge zur Kenntniss

des

β Naphtochinons.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

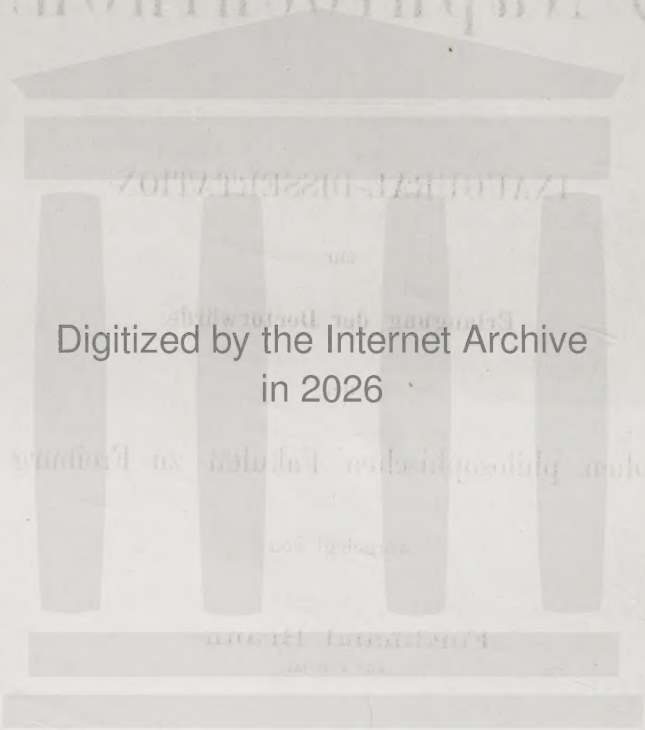
der

hohen philosophischen Fakultät zu Freiburg

vorgelegt von

Ferdinand Brauns
aus Fritzlar.

Freiburg.
1883.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0153

Die Einwirkung von Anilin, von Ortho- und Paratoluidin auf β Naphtochinon ist zuerst von Wahl studirt worden, welcher die erhaltenen Resultate zunächst in seiner Inaugural-Dissertation[1]) mitgetheilt hat. Später sind dieselben auch von Zincke in den Berliner Berichten veröffentlicht worden[2]), nachdem inzwischen Liebermann eine kurze Notiz über denselben Gegenstand publicirt hatte[3]).

Wahl erhielt durch Einwirkung von Anilin auf β Naphtochinon gemäss der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6O_2 + C_6H_5NH_2 = C_{16}H_{11}NO_2 + C_{10}H_6(OH)_2$$

ein Monanilid, das sich von dem isomeren Derivat des α Naphtochinons durch seine sauren Eigenschaften unterschied, und von welchem eine Reihe von Salzen sowie der Aethylaether dargestellt und beschrieben wurde.

Wahl beobachtet auch, dass die Anilinverbindung des β Naphtochinons durch längere Einwirkung von Eisessig in die Anilinverbindung des α Naphtochinons übergeht, dass bei dieser Umwandlung gleichzeitig Oxynaphtochinon entsteht und, dass

---

1) Wahl hat aus seinen Analysen auf Grund der Uebereinstimmung die Formel eines Dianilids berechnet und bezeichnet die Verbindung auch als eine solche. Dieser Irrthum kann nur so erklärt werden, dass Wahl seine Stickstoffbestimmungen aus Versehen mit dem wirklichen Dianilid machte. Zincke fand erst später diesen Irrthum auf.

2) Berl. Ber. 1881. 1493.

3) Berl. Ber. 1881. 1314.

letzteres fast nur gebildet wird, wenn statt Eisessig reine Salzsäure oder besser Schwefelsäure und Alkohol angewendet wird.

Eine richtige Interpretation dieses interessanten Verhaltens vermochte Wahl in Folge des in der Anmerkung erwähnten Irrthums nicht zu geben und auch Zincke leistete in seiner Publication zunächst Verzicht auf eine solche.

Dieselbe wurde dann von Liebermann, dem die erwähnte eigenthümliche Umwandlung entgangen war, gegeben [1]); er erklärt die Ueberführung der β in die α Naphtochinonverbindung durch zwei aufeinanderfolgende Reactionen:

$$C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \\ NC_6H_5 \end{array}\right. \begin{array}{l} \beta \\ \alpha \\ \alpha \end{array} + C_2H_4O_2 + H_2O =$$

$$C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \\ O \end{array}\right. \begin{array}{l} \beta \\ \alpha \\ \alpha \end{array} + C_6H_5NH_2 . C_2H_4O_2.$$

Der Eisessig spaltet beim Kochen die Anilinverbindung in Oxynaphtochinon unter gleichzeitiger Bildung von essigsaurem Anilin. Letzteres reagirt sodann mit dem Oxynaphtochinon und es entsteht Anilido α Naphtochinon [2]).

$$C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \\ O \end{array}\right. \begin{array}{l} \beta \\ \alpha \\ \alpha \end{array} + C_6H_5NH_2 . C_2H_4O_2 =$$

$$C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ O \\ O \end{array}\right. \begin{array}{l} \beta \\ \alpha \\ \alpha \end{array} + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Da es Liebermann gelang, durch Kochen von Oxynaphtochinon, essigsaurem Anilin und Eisessig ebenfalls die α Anilinverbindung zu erhalten, so gewinnt diese seine Ansicht an Wahrscheinlichkeit.

Während hiernach dem β Naphtochinonderivat also die Formel:

---

1) Berl. Ber. 1881. 1664.

2) Nomenclatur nach Beilstein's Handbuch der organischen Chemie.

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH & \beta\\ O & \alpha\\ NC_6H_5 & \alpha\end{cases}$$ zukäme,

würde die Constitution des α Derivates folgender Formel entsprechen:

$$C_{10}H_5\begin{cases}NHC_6H_5 & \beta\\ O & \alpha\\ O & \alpha\end{cases}$$

Letztere Formel hat früher schon Plimpton[1]) für die wahrscheinlichste gehalten, sie erklärt den nicht sauren Charakter der α Verbindung und die Spaltung derselben in Oxynaphtochinon und Anilin beim Kochen mit Natronlauge; eine Spaltung, welche sich beim Anilido β Naphtochinon nicht ausführen lässt.

Weitere wichtige Beweise für die erwähnten Beziehungen bringt Zincke durch Ueberführen des Diimido und Oximidonaphtols und des gewöhnlichen Oxynaphtochinons in das Dianilido β Naphtochinon.

Letztere Verbindung, die schon Goës[2]) unter Händen gehabt zu haben scheint, hat Zincke genauer untersucht und beschrieben[3]).

Sie lässt sich aus dem β Naphtochinon leicht durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung mit überschüssigem Anilin erhalten, ebenso aus der Monoanilinverbindung durch Kochen der essigsauren Lösung mit Anilin. Aus Diimido- und Oximidonaphtol wird sie ebenfalls nach der letzten Methode erhalten, aus dem Oxynaphtochinon mit Hülfe der Alkylverbindungen.

Goës, welcher die von Graebe und Ludwig für das Diimidonaphtol aufgestellte Formel zu Grunde legte, gab dem Dianilido β Napthochinon die Formel:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NC_6H_5\\ NC_6H_5\end{cases}$$

---

1) Journ. of the chem. Soc. 1880.
2) Berl. Ber. 1880. 123.
3) Berl. Ber. 1882. 279.

während Zincke demselben die Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ N.C_6H_5 & \alpha \\ NHC_6H_5 & \beta \end{cases}$$

zuertheilt, von der Annahme ausgehend, dass die erwähnten Bildungsweisen das Vorhandensein eines Chinonsauerstoffs in der Verbindung bedingen. Es käme dann dem Diimidonaphtol die Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ NH & \alpha \\ NH_2 & \beta \end{cases}$$

dem Oximidonaphtol die Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases} O & \beta \\ NH & \alpha \\ OH & \alpha \end{cases}$$

zu.

Liebermann stellt für das Diimidonaphtol aus anderen Gründen dieselbe Formel auf, während er dem Oximidonaphtol die Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases} O & \alpha \\ O & \alpha \\ NH_2 & \beta \end{cases}$$

giebt, welche der α Monanilinverbindung entspricht, während die erstere der β Verbindung entspräche, mit welcher es in Betreff der sauren Eigenschaften übereinstimmt.

Eine eigenthümliche Verbindung erhielt Zincke bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Anilido β Naphtochinon. Dieselbe scheint einer besonderen Classe von Stickstoffverbindungen anzugehören und sich von zwei Molecülen des Chinonderivates abzuleiten; mit reducirenden Mitteln liefert sie einen schön blauen Körper, der durch Oxydation wiederum in eine gelbrothe Verbindung übergeht und aus der sich mit Leichtigkeit eine Acetylverbindung darstellen lässt. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird der rothe Körper in ein gelbes Product umgewandelt.

Da Zusammensetzung und Natur dieser Verbindungen noch nicht vollständig aufgeklärt war unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Zincke, die entsprechenden Paratoluidinverbindungen nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Die Paratoluidinverbindung lässt sich in der That wie die Anilinverbindung mit Leichtigkeit in den rothen Nitrosokörper, wie ich diese Verbindung vorläufig bezeichnen will, überführen; und dieselbe gleicht in ihrem Aussehen und Verhalten dem entspechenden Anilinderivat vollständig.

Ihre Bildung aus zwei Molecülen des Toluido β Naphtochinons lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_{17}H_{13}NO_2 + 2\,HNO_2 + O\ ^{1}) =$$
$$C_{34}H_{22}N_4O_6 + 3\,H_2O.$$

Durch reducirende Mittel werden zwei Sauerstoffatome ersetzt und es entsteht nach der Formel:

$$C_{34}H_{22}N_4O_6 + 8\,H =$$
$$C_{34}H_{26}N_4O_4 + 2\,H_2O$$

ein blauer Körper, analog der blauen Anilinverbindung; diese giebt wie letztere bei der Oxydation wieder Wasserstoff ab und liefert den gelbrothen Körper, gemäss der Gleichung:

$$C_{34}H_{26}N_4O_4 + 2\,O =$$
$$C_{34}H_{22}N_4O_4 + 2\,H_2O.$$

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, in dem vier Wasserstoffatome durch Acetylreste ersetzt sind.

Empirisch stellen sich also die Beziehungen dieser Körper folgendermassen:

2 Molec. β Toluid $2(C_{17}H_{13}NO_2)$
Nitrosoverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_6$.
Gelbrothe Verbindung $C_{34}H_{22}N_4O_4$.
Acetylverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_4(C_2H_3O)_4$
Blaue Verbindung $C_{34}H_{26}N_4O_4$.

---

1) Der Sauerstoff natürlich aus der salpetrigen Säure.

Constitutionsformeln konnten für diese Körper nicht mit Sicherheit aufgestellt werden, nur das beweisen die zahlreichen Analysen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure zwei Molecüle der Toluidinverbindung in Reaction treten und es scheint die Annahme einer Nitrosogruppe in dem entstehenden rothen Körper um so mehr gerechtfertigt, als sein Verhalten bei der Reduction dem der Nitrosokörper entspricht; es ist jedoch auch möglich, dass eine dieser Verbindungen in naher Beziehung zu den Azokörpern steht. Auf etwa mögliche Formeln komme ich später zurück.

Für den durch Kochen der Nitrosoverbindung mit verdünnter Natronlauge entstehenden gelben Körper lässt sich selbst eine empirische Formel mit Sicherheit bis jetzt nicht aufstellen, ebensowenig kann eine Erklärung der dabei stattfindenden Reaction gegeben werden, besonders weil auch die Zusammensetzung der analogen Anilinverbindung noch nicht genügend bekannt ist.

Wie das Anilido β Naphtochinon, so liefert auch das Toluidinderivat gut charakterisirte Aether.

Die Spaltung derselben verläuft vollkommen normal und weichen sie hierin von den analogen Anilidoaethern ab. Beim Kochen mit Essigsäure entsteht aus den Toluidoaethern nur Ditoluido β Naphtochinon, während aus den Anilidoaethern auch Monoanilido α Naphtochinon entsteht. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Toluidoaether verseift, unter Bildung von Monotoluido β Naptochinon; der Isopropyläther der Anilinverbindung verhält sich ebenso, der Aethylaether gibt dagegen niemals Anilido β Naphtochinon, sondern einen gelben Körper.

Durch längeres Kochen mit Salzsäure werden die Aether der Toluidinverbindung glatt in Oxynaphtochinon verwandelt, während die Umwandlung bei den Anilidoaethern eine complicirtere zu sein scheint, da stets Nebenproducte entstehen.

Ausser diesen vergleichenden Untersuchungen mit Paratoluidin wurde weiterhin die Einwirkung von Orthotoluidin

und Nitranilin auf β Naphtochinon, sowie die Einwirkung verschiedener Amine auf Dinaphtochinon studirt. Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate sollen in Folgendem nun ausführlich beschrieben werden [1]).

Das zu den Untersuchungen verwendete β Naphtochinon wurde nach zwei Methoden dargestellt. Anfangs nach der von Stenhouse und Groves [2]) gegebenen Vorschrift aus β Naphtol; später nach dem weit einfacheren Verfahren von Nietzki und Liebermann [3]) aus Orange II, dem Natriumsalz der Sulfosäure des Benzolazo-β Naphtols. Bei beiden Verfahren erhält man schliesslich salzsaures Amido β Naphtol und dieses liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure direct β Naphtochinon in Form goldgelber, feiner Nadeln. Gut ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet ist das so erhaltene Product gleich genügend rein.

Paratoluido β Naphtochinon.

Die Monoparatoluidinverbindung des β Naphtochinons wurde zuerst von Wahl [4]) dann von Zincke [5]) beschrieben, später hat Elsbach [6]) dieselbe Verbindung erhalten und gefunden, dass sie sich Eisessig und Salzsäure gegenüber der Anilinverbindung analog verhält.

---

1) Berl. Ber. 1882. 287 u. 685 wurden bereits kurze Mittheilungen über einen Theil dieser Untersuchungen veröffentlicht.

2) Journ. of the chem. Soc. 1877. II. 47.

3) Berl. Ber. 1881. 1311.

4) Inaugural-Dissertation, Marburg 1881.

5) Berl. Ber. 1882. 287. Zincke berichtet hier bereits über ihr Verhalten gegen Eisessig.

6) Berl. Ber. 1882. 685.

Zur Gewinnung des Körpers hat sich folgende Darstellungsweise am besten bewährt:

Man löst ein Theil β Naphtochinon in 15 Theilen heissem 96% Alkohol und fügt zu dieser Lösung 2 Theile Paratoluidin. Sogleich scheidet sich das Toluido β Naphtochinon in Form schön rother Krystallnadeln aus, während sich im Filtrate nach längerem Stehen weitere Mengen absetzen. Der Reactionsvorgang ist also ebenso wie bei der Anilinverbindung und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_{10}H_6O_2 + C_6H_4(CH_3)NH_2 =$$

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\O\\NC_6H_4.CH_3\end{cases} + C_{10}H_6(OH)_2.$$

Zuerst wird ein Theil des β Naphtochinons durch den freiwerdenden Wasserstoff zu Naphtohydrochinon reducirt, dann dieses wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und so bildet das regenerirte β Naphtochinon mit dem noch vorhandenen Paratoluidin neue Mengen der Toluidinverbindung.

Die erste Ausbeute beträgt etwa 60% des angewendeten Chinons.

Gleich wie bei der Einwirkung von Anilin ein Dianilinderivat, so entsteht auch durch Paratoluidin eine Ditoluidinverbindung in geringer Menge als Nebenproduct, von welchem es durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Salzsäure getrennt werden kann. Zu allen weiteren Versuchen wurde nur auf solche Weise gereinigte Verbindung verwendet.

Aus vielem heissen Alkohol kann der Körper umkrystallisirt werden, er schmilzt dann bei 246° C.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in concentrirten Alkalilaugen; dasselbe Verhalten zeigt die Anilinverbindung. Das Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalz sind in Wasser unlösliche rothe Körper, von denen sich das Silbersalz durch seine schön carmoisinrothe

Farbe auszeichnet. Letzteres allein wurde in grösserer Menge dargestellt zur Gewinnung der Aether.

Concentrirte Schwefelsäure verändert das Paratoluido β Naphtochinon nicht, durch Wasser wird es unverändert wieder ausgefällt. Mit concentrirter Salzsäure übergossen bildet sich das gelbe salzsaure Salz, welches durch Wasser leicht zersetzt wird, unter Rückbildung der rothen Toluidinverbindung[1]).

Das Silbersalz des Paratoluido β Naphtochinons wurde auf folgende Weise dargestellt: Eine 10% alkoholische Lösung des Natriumsalzes, bereitet durch Auflösen der Toluidinverbindung in Natriumaethylat, wurde unter beständigem Umrühren in eine sehr verdünnte wässrige Lösung der berechneten Menge Silbernitrats eingegossen. Das Silbersalz scheidet sich dann in Form eines schön rothen Pulvers ab, und muss durch Pressen zwischen Papier getrocknet werden, da es sich bei höherer Temperatur leicht zersetzt.

Aether des Paratoluido β Naphtochinons.

Wie aus dem Anilinderivat, so lassen sich auch aus dem Paratoluido β Naphtochinon Aether darstellen und zwar, sowohl aus dem Silbersalze, als auch aus dem Natriumsalze.

Zur Darstellung des Methylaethers wurde das Silbersalz mit Jodmethyl versetzt. Sogleich trat, unter Erwärmung,

---

1) Wie schon erwähnt wurde, entsteht bei der Darstellung der Monoparatoluidinverbindung in kleinen Mengen ein Ditoluidinderivat, welches sich leicht in grösserer Menge erhalten lässt. Man kocht die alkoholische Lösung des β Naphtochinons längere Zeit mit überschüssigem Paratoluidin und entfernt kleine Mengen des entstandenen Monoderivates durch Digeriren des erhaltenen krystallinischen Productes mit verdünnter Natronlauge. Der so gewonnene Körper bildet aus Alkohol umkrystallisirt je nach Concentration der Lösung entweder feine rothe Nadeln oder kleine Krystalle, die bei 177—178° schmelzen.

Er hat schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, deren Lösungen schön violett sind.

Von einer weiteren Untersuchung wurde abgesehen.

Reaction ein und Jodsilber schied sich ab. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit heissem Alkohol ausgewaschen. Aus dem vom Jodmethyl, durch Erwärmen auf dem Wasserbade, befreiten Filtrate, wurde der Aether durch Wasser ausgefällt, während die sich stets bildende Monotoluidinverbindung durch Zusatz von etwas Natronlauge in Lösung gehalten wurde. Aus der alkoholischen mit Thierkohle gekochten Lösung des so ausgefällten Niederschlags schieden sich beim Erkalten grosse, hellrothe, durchsichtige Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 150° zeigen.

0,2079 gr Substanz gaben bei der Verbrennung
0,5936 gr CO_2 und 0,1098 gr H_2O =
C 77,87% H 5,87%.

Ausserdem wurde der Methylaether durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten.

Der so dargestellte Aether enthält jedoch oft Diparatoluido β Naphtochinon beigemengt, von dem er schwer zu trennen ist, auch ist die Ausbeute stets eine sehr geringe, da das Monoparatoluidinderivat zum grössten Theil zurückgebildet wird.

Der Aethylaether wurde ebenfalls aus dem Silbersalze und aus dem Natriumsalze dargestellt und zwar mit Bromaethyl. Die Operation mit dem Silbersalze musste im geschlossenen Rohre vorgenommen werden, da ohne Wärmezufuhr keine Reaction eintrat. Im Uebrigen zeigten sich dieselben Erscheinungen wie bei dem Methylaether. Der Aethylaether ist dem Methylaether sehr ähnlich, er lässt sich wie dieser aus Alkohol und aus Aether umkrystallisiren und schmilzt bei 135—137° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2084 gr Substanz gaben bei der Verbrennung
0,5982 gr CO_2 und 0,1183 gr H_2O =
C 78,28% H 6,31%

Der Isopropylaether wurde durch Einwirkung von Isopropyljodid gewonnen, ganz analog dem Aethylaether. Er bildet ebenfalls schön rothe Krystalle, die bei 137—139° C. schmelzen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1250 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung
0,3574 gr CO_2 und 0,0762 gr H_2O =
C 77,99% H 6,77%.

Die Analysen zeigen, dass ein Alkoholrest an Stelle eines Wasserstoffs in das Paratoluido β Naphtochinons eintritt. Die gefundenen Procente stimmen mit den berechneten genügend überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Methylaether. $C_{17}H_{12}NO_2.CH_3$.
verlangt C 77,98. H 5,42.
gefunden C 77,87. H 5,87.

Aethylaether. $C_{17}H_{12}NO_2.C_2H_5$.
verlangt C 78,38 H 5,84.
gefunden C 78,28 H 6,31.

Isopropylaether. $C_{17}H_{12}NO_2.C_3H_7$.
verlangt C 78,69 H 6,23.
gefunden C 77,99 H 6,77.

Die Aether des Paratoluido β Naphtochinons zeigen, wie schon kurz erwähnt, einige Verschiedenheiten von den Aethern der Anilinverbindung.

Der Aethylaether wird von heisser concentrirter Schwefelsäure verseift; es bildet sich Monotoluido β Naphtochinon, während aus dem Aethylaether der Anilinverbindung ein gelber bei 105—106° schmelzender Körper entsteht, niemals aber die Monanilinverbindung.

Längere Einwirkung von Salzsäure lässt glatt Oxynaphtochinon entstehen. Ein bei 106° schmelzendes Nebenproduct wurde auch hier nicht beobachtet.

Von concentrirter Salpetersäure werden die Aether gelöst, beim Verdünnen mit Wasser tritt Fällung ein und es liefert namentlich der Aethylaether einen schön krystallinischen, gelben Körper, welcher mit Thierkohle gekocht und aus Alkohol

umkrystallisirt bei 177 — 179° schmilzt. Der entsprechende Aether der Anilinverbindung liefert stets nur Dianilido βNaphtochinon.

Gegen Alkalilauge sind auch die Aether des Paratoluido β Naphtochinons sehr beständig und werden nicht verseift.

In heisser Essigsäure sind die Aether leicht löslich, auch hier nimmt die Lösung beim Erwärmen schnell eine violette Farbe an und enthält jetzt Ditoluido β Naphtochinon, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Schmelzpunkt 177°.

Es gelang nicht durch Einleiten von salpetriger Säure in die essigsaure Lösung der Aether eine Nitrosoverbindung zu erhalten.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Paratoluido β Naphtochinon.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure verläuft genau wie bei dem entsprechenden Anilinderivat, sie geht auch hier am besten bei Gegenwart von Essigsäure und Alkohol vor sich.

Man kann indessen auch in essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kali, mit Nitrosylschwefelsäure, ja sogar in essigsaurer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zum Ziele gelangen. Folgende Darstellungsmethode gestattet schnell grössere Mengen des Reactionsproductes zu erhalten.

Das getrocknete, reine Paratoluidinderivat wird fein gerieben in Portionen von je 1 gr mit 10 gr Eisessig in kleinen Kölbchen gut gemischt und durch Zusatz weniger Tropfen rauchender Salpetersäure in Lösung gebracht. Es tritt unter starker Erwärmung bald Reaction ein, und der neue Körper scheidet sich in Form feiner, hellrother Nadeln aus.

Die Ausbeute beträgt etwa 65% des angewendeten Toluidinderivates.

Wendet man Alkohol allein und salpetrige Säure an, so erhält man weisse Krystalle, welche eine Verbindung des rothen Körpers mit Alkohol darstellen, wie eine Analyse der analogen Anilinverbindung gezeigt hat. Dies findet darin seine Bestätigung, dass es mir gelang durch längeres Kochen der rothen Verbindung mit Alkohol, dieselben weissen Krystalle zu erhalten. Erhitzt man letztere auf etwa 90° so tritt Alkohol aus und der ursprüngliche rothe Körper mit allen seinen Eigenschaften ist zurückgebildet; ebenso werden sie durch Essigäure zersetzt.

Diese rothe Verbindung ist sehr beständig; in concentrirter Schwefelsäure, sowie in rauchender Salpetersäure ist sie ohne Veränderung löslich. Aus heisser Essigsäure lässt sie sich leicht umkrystallisiren und stellt so gereinigt ein Aggregat verfilzter dünner Nadeln von schön rother Farbe dar. Dieselben schmelzen bei 240—245° unter Zersetzung.

Bei der Analyse bieten sich manche Schwierigkeiten dar, da die Substanz für sich erhitzt verpufft, ihrer filzigen Beschaffenheit wegen aber nur sehr schwer mit Kupferoxyd gemischt werden kann, ausserdem aber sehr schwer vollständig verbrennt.

Mehrere Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2486 gr gaben 0,6332 CO_2 und 0,0841 H_2O
2) 0,3114 » » 0,8054 » » 0,0996 »
3) 0,2544 » » 0,6514 » » 0,0934 »
4) 0,2426 » » 0,6152 » » 0,0892 »
5) 0,2195 » » 0,5604 » » 0,0867 »
6) 0,1744 » » 13,6cc N bei 758mm Druck 12°C.
7) 0,2474 » » 22,0 » » 748 » » 20°C.
8) 0,2629 » » 22,4 » » 765 » » 9°C.

	C.	H.	N.
1)	69,46 %	3,76 %	»
2)	70,53 »	3,55 »	»
3)	69,82 »	4,07 »	»
4)	69,16 »	4,08 »	»
5)	69,64 »	4,38 »	»
6)	»	»	9,30 %
7)	»	»	10,00 »
8)	»	»	10,32 »

Die Analyse 1 wurde im offnen Rohre im Sauerstoffstrom gemacht. Die Substanz befand sich mit Kupferoxyd gemischt in einem Kupferschiffchen. Substanz 2 wurde im geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei gemischt, 3. 4. 5 ebenfalls im geschlossenem Rohre, aber mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt. Die Stickstoffbestimmungen wurden sämmtlich nach der Zulkowski'schen Methode gemacht. Das Material zu diesen Verbrennungen stammte von verschiedenen Darstellungen und war mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Das Mittel der gefundenen Zahlen ist:

C 69,72 H 3,97 N 9,87.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$C_{34} H_{22} N_4 O_6$.

Dieselbe verlangt:

C 70,10 H 3,99 N 10,13.

Die rothe Verbindung leitet sich also von zwei Molecülen des Toluidinderivates ab und entsteht nach der Gleichung:

$$2 C_{17} H_{13} NO_2 + 2 H NO_2 + O =$$
$$C_{34} H_{22} N_4 O_6 + 3 H_2 O.$$

Die Salpetersäure wirkt demnach zuerst oxydirend und wird dabei selbst zu salpetriger Säure reducirt, welche nun gleichfalls in Reaction tritt. Dass die Reaction wirklich so verläuft, geht daraus hervor, dass man auch bei der Einwirkung durch Harnstoff entfärbter Salpetersäure denselben Körper erhält.

Ihrem Entstehen und ihrem Verhalten bei der Reduction zufolge kann die Verbindung die Nitrosogruppe enthalten und mag daher einstweilen als Nitrosoverbindung bezeichnet werden.

Reduction des Nitrosoparatoluido β Naphtochinons.

Die oben beschriebene Nitrosoverbindung liefert bei der Reduction einen tief blauen Körper. Die Reduction lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Schwefelammonium, Zink und

Essigsäure führen dieselbe leicht zu weit, es entsteht dann ein missfarbiges Reactionsproduct. Man wendet zur Darstellung am besten Kaliumbisulfit an wie bei dem Nitrosoanilinderivat, doch findet hier die Umsetzung nicht so schnell statt, wie bei letzterem.

Man erwärmt die Nitrosoverbindung mit einer gesättigten Lösung des Salzes, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, längere Zeit auf dem Wasserbade auf 50—60°. Die rothe Farbe verschwindet nach und nach und ein voluminöser Körper scheidet sich aus. Derselbe wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der grösste Theil löst sich hierbei auf, und der Rückstand ist schön blau. Zu Filtrat und Waschwasser wird dann etwas Schwefelsäure zugefügt und beide durch Erwärmen auf dem Wasserbade von der schwefligen Säure befreit. Der so entstehende rein blaue Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

So frisch bereitet ist der Körper in Alkohol löslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Mit Essigsäure bildet er ein Salz, das durch Wasser zersetzt wird.

Dies Verhalten bietet die beste Methode zur Reinigung der Verbindung.

Sie bildet mit Säuren rothe, nur in alkoholischer Lösung beständige Salze, mit Alkalien liefert sie schön grüne, in Alkohol unlösliche Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2313 gr gaben 0,6170 gr CO_2 und 0,1010 H_2O
2) 0,1955 » » 0,5216 » » » 0,0932 »
3) 0,1888 » » 0,5038 » » » 0,0803 »
4) 0,2172 » » 18,4cc N. bei 749mm Druck u. 12°C.

	C.	H.	N.
1)	72,75 %	4,85 %	»
2)	72,77 »	5,29 » [1])	»
3)	72,77 »	4,73 »	»
4)	»	»	9,91 %

[1]) Das Wasserstoffplus erklärt sich dadurch, dass die reducirte Kupferspirale vor dem Gebrauche nicht getrocknet war.

Die Verbrennungen wurden im offnen Rohre im Sauerstoffstrom gemacht. Der Körper verbrennt nicht vollständig, es betrug der unverbrannte anorganische Rückstand bei 0,1888 angewandter Substanz 0,0016, also beinahe ein Procent.

Berücksichtigt man dies, so stimmen die gefundenen Zahlen recht wohl zu der Formel:

$$C_{34}\,H_{26}\,N_4\,O_4$$

dieselbe verlangt:

C 73,64 H 4,69 N 10,11.

Es werden also durch Reduction zwei Sauerstoffatome der Nitrosoverbindung gegen vier Wasserstoffatome ausgetauscht nach der Gleichung:

$$C_{34}\,H_{22}\,N_4\,O_6 + 8\,H =$$
$$C_{34}\,H_{26}\,N_4\,O_4 + 2\,H_2\,O.$$

und diese vier Wasserstoffatome lassen sich, wie weitere Versuche zeigen, leicht weg oxydiren, oder durch Säureradicale ersetzen.

Oxydation der blauen Verbindung.

Die Oxydation der blauen Verbindung gelingt sehr leicht. Man braucht nur einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zu der essigsauren Lösung zu setzeu, so verschwindet die violette Farbe und aus der gelben Flüssigkeit fällt durch Wasser das neue Product aus. Dasselbe lässt sich aus Essigsäure leicht umkrystallisiren und bildet gelbrothe Nadeln, die bei 260—265° schmelzen.

Mit Reductionsmitteln behandelt nimmt diese Verbindung leicht wieder Wasserstoff auf und bildet die blaue Verbindung zurück.

Eine Rückbildung der ursprünglichen, rothen Nitrosoverbindung konnte weder aus der blauen noch aus der gelbrothen bewerkstelligt werden.

Letztere gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2163 gr gab 0,5860. CO_2 und 0,0763 H_2O.
2) 0,1992 » » 0,5409. » » 0,0778 »
3) 0,2541 » » 22,1ccN bei 746mm Druck u. 12°C.

	C.	H.	N.
1)	73,88 %	3,92 %	»
2)	74,06 »	4,34 »	»
3)	»	»	10,13.

Die Formel $C_{34}H_{22}N_4O_4$ verlangt:

C 74,18 H 4 N 10,18.

Acetylderivat der blauen Verbindung.

Kocht man die trockne blaue Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so löst sie sich mit dunkelgelber Farbe auf, und die Lösung enthält nun das Acetylderivat. Man fällt dasselbe durch Wasserzusatz, kocht es mit Thierkohle und krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich leicht löst.

Der Körper ist gelb mit einem Stich ins bräunliche und schmilzt bei 190—191°.

In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure oxydirt liefert die Acetylverbindung denselben gelbrothen Körper wie die blaue Verbindung. Beim Kochen mit Natronlauge tritt erst Grünfärbung ein, dann scheidet sich der blaue Körper ab.

Folgende Zahlen wurden bei der Analyse gefunden:

1) 0,1858. gr gab 0,4774 gr CO_2 und 0,0834 H_2O
2) 0,2080. » » 0,5326 » » 0,0843 »
3) 0,2000. » » 0,5104 » » 0,0871 »

	C.	H.
1)	70,01 %	4,99 %
2)	69,83 »	4,50 » [1]
3)	69,60 »	4,84 »

1) Diese Wasserstoffbestimmung ist unzuverlässig, weil bei dem Auseinandernehmen des Apparates etwas Verlust.

Diese Zahlen stimmen für eine Tetracetylverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_4.(C_2H_3O)_4$, welche C69,81 H4,71 verlangt, während eine Diacetylverbindung $C_{34}H_{24}N_4O_4(C_2H_3O)_2$ C71,47 H4,70 fordert.

Der Körper verbrennt bedeutend leichter wie die vorhergehenden.

Die Analysen wurden im offnen Rohre im Sauerstoffstrom gemacht. Die bei seiner Bildung vorsichgehende Reaction lässt sich durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$C_{34}H_{26}N_4O_4 + 2\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>O =$$
$$C_{34}H_{22}N_4O_4(CH_3CO)_4 + 2H_2O.$$

Die Einwirkung der Salpetersäure und der Natronlauge auf die Acetylverbindung würde dann folgendermassen verlaufen:

$$C_{34}H_{22}N_4O_4(CH_3CO)_4 + 2O + 2H_2O =$$
$$C_{34}H_{22}N_4O_4 + 4CH_3COOH.$$
$$C_{34}H_{22}N_4O_4(CH_3CO)_4 + 4NaOH =$$
$$C_{34}H_{26}N_4O_4 + 4CH_3COONa.$$

Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrosoverbindung.

Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf die Nitrosoverbindung entsteht ein gelber Körper, dessen Natur bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

Zur Darstellung wurde 1 Theil der Nitrosoverbindung mit 20 Theilen Natronlauge und 100 Theilen Wasser gekocht.

Die Nitrosoverbindung geht in Lösung (es deutet dies den schwachsauren Charakter der Nitrosoverbindung an) und der neue gelbe sehr voluminöse Körper scheidet sich aus. Er ist in Alkohol löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Man erhält ihn so gewöhnlich in Form dottergelber Nadeln, doch wurde auch einmal die Bildung stark glänzender kleiner Krystalle beobachtet.

Der Körper ist ausserordentlich beständig, er wird durch die stärksten Oxydationsmittel (Chromsäure, concentrirte Salpetersäure) nicht angegriffen. Eisessig und Anilin, Essigsäureanhydrid verändern ihn ebenfalls nicht. Beim Kochen mit Kaliumbisulfit geht die gelbe Verbindung in einen weissen Körper über; derselbe ist jedoch sehr unbeständig; schon beim Auswaschen mit Wasser, schneller durch Säurezusatz bildet sich die gelbe Verbindung zurück. Aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkrystallisirt schmilzt sie constant bei 224° C.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass man es mit einem einheitlichen Körper zu thun hat. Trotzdem lässt sich aus den untereinander gut übereinstimmenden Analysen keine Formel ableiten, die mit dem Nitrosokörper in irgend welcher Beziehung steht.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1)	0,2340 gr	gaben	0,6626 gr CO_2	und	0,0945 H_2O	
2)	0,1572 »	»	0,4440 »	»	» 0,0668	»
3)	0,1739 »	»	18,2cc N	bei	759mm Druck	u. 11°C.
4)	0,2723 »	»	27,8 »	»	759 » »	12°C.
5)	0,1869 »	»	20, »	»	759 » »	14°C.

	C.	H.	N.
1)	77,23 %	4,49 %	»
2)	77,04 »	4,72 »	»
3)	»	»	12,46 %
4)	»	»	12,10 »
5)	»	»	12,57 »

Die Analysen deuten darauf hin, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrosoverbindung Sauerstoff austritt, indessen spricht der grosse Gehalt an Stickstoff, durch welchen sich auch die analoge Anilinverbindung auszeichnet, dafür, dass der Reactionsvorgang bei der Umwandlung ein sehr complicirter ist. Es stellt sich nämlich das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff wie 5 zu 2 und als die am besten passende Formel berechnet sich $C_{84}H_{22}N_5O_2$, dieselbe verlangt C76,7 H4,1 N13,2, während ein durch einfachen Sauerstoffaustritt entstehender Körper $C_{34}H_{22}N_4O_2$ die Zusammensetzung C 78,75 H4,2 N 10,8 haben würde.

Nebenproducte scheinen nur in sehr geringer Menge zu entstehen, 1 gr der Nitrosoverbindung gab 0,95 gr des gelben Körpers.

Oxydation der Nitrosoverbindung.

Ebenso wie das Nitrosoderivat des Anilido β Naphtochinons wird auch das Nitrosoparatoluido β Naphtochinon durch Chromsäure oxydirt, doch scheint bei beiden die Zersetzung eine sehr weitgehende zu sein, da die Ausbeute eine ausserordentlich geringe ist.

Ausserdem zeigte sich bei näherer Untersuchung des Reactionsproductes, dass es kein einheitlicher Körper sei, es stellte sich nämlich heraus, dass ein Theil in Aether löslich, ein anderer Theil aber vollständig unlöslich ist.

Mit Thierkohle gekocht und aus Alkohol umkrystallisirt unterscheiden sich die beiden Verbindungen auch äusserlich.

Der in Aether lösliche Theil ist bräunlichgelb, krystallisirt in rosettenförmigen Aggregaten und schmilzt bei 168—173°C. Der in Aether unlösliche Theil bildet feine Krystallschüppchen, die bei 215° schmelzen.

Auf eine weitere Untersuchung dieser Körper musste verzichtet werden.

Orthotoluidinverbindungen des β Naphtochinons.

Das Orthotoluidin bildet mit β Naphtochinon ganz analoge Verbindungen.

Das Orthotoluido β Naphtochinon gleicht dem Paratoluidinderivate vollständig. Es ist wie letzteres schön roth, löst sich ebenfalls leicht in verdünnten Alkalien und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Es bildet bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine entsprechende rothe Nitrosoverbindung, welche in heissem Eisessig leichter löslich

ist wie das Nitrosoanilido β Naphtochinon und sich beim Erkalten in mehr derben Krystallen ausscheidet. Gegen Natronlauge und reducirende Mittel verhält sie sich wie die entsprechende Paraverbindung. Ihr Reductionsproduct ist nicht so schön blau, sondern schmutzig violett, bildet aber ein Oxydationsproduct und eine Acetylverbindung und verhält sich überhaupt genau wie die Paraverbindung.

Analysen dieser Körper wurden nicht gemacht, da solche wohl kaum zur Aufklärung über die Natur der Nitrosoverbindung und deren Derivate beigetragen haben würden.

Da der Hauptzweck vorliegender Arbeit, nämlich die Constitution der Nitrosoverbindung sowie deren Derivate festzustellen, nicht durch die bis jetzt beschriebenen Untersuchungen erreicht war, wurden weitere Versuche angestellt, auf anderem Wege zu denselben oder ähnlichen Körpern zu gelangen.

Es wurde aus diesem Grunde die Einwirkung von Nitranilin auf β Naphtochinon, sowie die Einwirkung verschiedener Amine auf Dinaphtochinon und Nitroβnaphtochinon studirt, indessen gaben alle diese Untersuchungen nur negative Resultate. Es wurden zwar mehrere zum Theil recht interessante Verbindungen neu dargestellt und auch genauer untersucht, aber alle diese Körper scheinen durchaus in keiner Beziehung zu der Nitrosoverbindung zu stehen.

Versuche mit Dinaphtochinon.

Da die Nitrosoverbindung des Anilido β Naphtochinons sowie deren Derivate sich von zwei Molecülen des β Naphtochinons ableiten, so schien es nicht unmöglich, dass sie zum Dichinon, welches Stenhouse und Groves[1]) entdeckt haben, in naher Beziehung ständen.

1) Annalen 194. S. 205.

Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben jedoch, wie schon erwähnt, negative Resultate.

Das Dichinon wurde nach der von obigen Forschern angegebenen Methode bereitet.

1 Theil β Naphtochinon mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten auf 55° erhitzt, geht in das schwarze Dinaphtyldichinhydron über. Dieses wird entweder abfiltrirt, in Essigsäure gelöst und in Salpetersäure von 1,45 gegossen, oder man setzt direct zu dem in Schwefelsäure suspendirten Reactionsproduct Salpetersäure und krystallisirt das so gewonnene unreine Dichinon aus concentrirter Salpetersäure um.

Beide erhaltenen Producte zeigen die von Stenhouse und Groves angegebenen Eigenschaften.

Bei der Einwirkung von Anilin und Paratoluidin auf Dinaphtochinon $C_{20}H_{10}O_4$ scheint Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{10}O_2(OH)_2$ zurück gebildet zu werden, es entsteht nämlich ein blauschwarzer Körper, der die grösste Aehnlichkeit mit letzterem hat. Es wäre dies vollkommen normal und der Entstehung des Naphtohydrochinons bei der Darstellung des Anilido β Naphtochinons analog.

Erst nach längerem Kochen mit Anilin und Paratoluidin entstehen Körper, die wahrscheinlich Anilin- und Toluidinverbindungen des Dichinons sind; da dieselben indessen nicht die geringste Aehnlichkeit mit den Derivaten des β Naphtochinons zeigten, und mit salpetriger Säure und Salpetersäure keine charakteristischen Verbindungen gaben, wurden sie nicht weiter untersucht.

Nitranilinverbindungen des β Naphtochinons.

Sowohl Ortho-, als auch Para- und Metanitranilin reagiren mit β Naphtochinon in alkoholischer Lösung. Die Reactionsproducte enthalten je zwei verschiedene Verbindungen, von denen eine in Natronlauge löslich, die andere aber vollkommen unlöslich ist. Erstere entsteht nur in sehr geringer Menge.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass diese Nitranilinverbindungen im Gegensatz zu dem Anilido- und Toluido β Naphtochinon keine sauren Eigenschaften zeigen. Eine nähere Untersuchung derselben wäre deshalb sehr wünschenswerth musste jedoch einstweilen unterbleiben, weil die Körper in ihrem

Verhalten von dem der Nitrosoverbindung, zu deren Aufklärung sie beitragen sollten, abweichen.

Das Orthoderivat ist in Alkohol am leichtesten, das Metaderivat am schwierigsten löslich, nur letzteres wurde in grösserer Menge dargestellt, und zwar auf folgende Weise:

1 Theil β Naphtochinon wurde in 10 Theilen heissem Alkohol gelöst und dieser Lösung 1 Theil Metanitranilin hinzugefügt. Das Reactionsproduct scheidet sich sofort aus, wird durch Digeriren mit Natronlauge von dem gleichzeitig entstandenen Nebenproduct befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Es schmilzt so gereinigt bei 205°C. 1 gr β Naphtochinon und 1 gr Metanitranilin lieferten 1,5 gr des Rohproducts.

Es schien ferner geboten das Verhalten einiger Amine gegen das ebenfalls von Stenhouse und Groves beschriebene[1]) Nitroβnaphtochinon zu untersuchen.

Dasselbe wurde folgendermassen dargestellt: β Naphtochinon wurde in kleinen Portionen mit wenig Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) einige Minuten in kochendem Wasser erwärmt. Es tritt sofort Reaction ein, das β Naphtochinon löst sich auf und aus der Lösung scheidet sich das schön rothe Nitrochinon beim Erkalten krystallinisch aus.

Einwirkung von Anilin auf Nitroβnaphtochinon.

Fügt man zu 1 Theil Nitro β Naphtochinon, welches in 10 Theilen heissem Alkohol gelöst, 1 Theil Anilin, so erstarrt sofort die ganze Masse zu einem rothen, grünlich schimmernden Krystallbrei, derselbe wird abfiltrirt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen.

Das Filtrat liefert nach längerem Stehen ein zweites, gelbes, Product, welches sich nach Zugabe einiger Tropfen Anilin noch beträchtlich vermehrt. Nimmt man gleich im Anfang

1) Annalen, 194. 205.

Anilin im Ueberschuss und kocht längere Zeit, so entsteht nur der gelbe Körper.

Dies führte zu der Annahme, dass der gelbe Körper aus dem rothen durch weitere Einwirkung von Anilin entstände. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollständig. Der rothe Körper geht bei Gegenwart von Anilin in den gelben über, und zwar unter Gewichtszunahme, wie folgende quantitative Bestimmungen zeigen:

1) 0,5000 gr des rothen Körpers gaben
   0,6380 gr des gelben » » .
2) 1,0000 gr des rothen Körpers gab
   1,2840 gr des gelben » » .

Die rothe Substanz wurde fein zerrieben in Benzol suspendirt, dem etwas Anilin zugesetzt war und so mehrere Tage in geschlossenem Gefässe stehen gelassen. Nachdem die rothe Farbe vollständig verschwunden war, wurde die im Benzol zum Theil gelöste gelbe Substanz durch Zusatz von Benzin vollständig ausgefällt, abfiltrirt, mit Benzin ausgewaschen und auf einem gewogenen Filter bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die rothe Anilinverbindung zeichnet sich durch ihre stark sauren Eigenschaften aus. Sie löst sich leicht in Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak und wird aus den beiden letzteren Lösungsmitteln durch Säuren unverändert wieder gefällt, während Natronlauge leicht zersetzend wirkt.

In Alkohol, Benzol, Benzin, Toluol ist der Körper fast unlöslich. In heissem Essigsäureanhydrid löst er sich auf und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. Er schmilzt bei 246—248° unter heftigem Schäumen.

Mit Baryum, Calcium, Kupfer, Quecksilber und Silber entstehen unlösliche Salze, von denen sich das Kupfer- und das Silbersalz durch ihre schön hochrothe Farbe auszeichnen. Durch salpetrige Säure wird das rothe Anilinderivat nicht verändert. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber Farbe auf, aus der Lösung wird durch Wasser ein

gelber Körper ausgefällt, derselbe ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich konnte indessen nicht krystallisirt erhalten werden. Acetylchlorid und Bromwasser reagiren gleichfalls mit dem Körper, unter Bildung dunkelgelber Producte, welche rein darzustellen nicht gelang.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,1542 gr gaben 0,3737 gr CO_2 und 0,0532 H_2O
2) 0,2797 » » 0,6742 » » » 0,0925 »
3) 0,2077 » » 18,4cc N bei 745 mm Druck u. 13°
4) 0,2030 » » 17,0 » » » 749 » » » 11°

	C.	H.	N.
1)	66,09 %	3,83 %	»
2)	65,74 »	3,67 »	»
3)	»	»	10,26 %
4)	»	»	9,84 »

Die Verbrennungen wurden im offnen Rohre im Sauerstoffstrom gemacht.

Zu 1 und 3 war die Substanz durch Auflösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure, zu 2 und 4 durch Auflösen in Natriumcarbonat, Fällen durch Säure und Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Die gefundenen Zahlen stimmen für ein einfaches Anilinderivat des Nitro β Naphtochinons $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O\\N\,C_6H_5\\NO_2\end{cases}$ dasselbe verlangt:

C 65,31 H 3,40 N 9,53.

Das gelbe Anilinderivat des Nitro β Naphtochinons lässt sich auf verschiedene Weise darstellen. Die alkoholische Lösung des Nitro β naphtochinons mit überschüssigem Anilin einige Zeit gekocht liefert nach dem Erkalten grössere Mengen des Reactionsproducts in ziemlich reinem Zustand. Noch reiner erhält man es, wenn man das rothe Anilinderivat, oder auch direct das Nitrochinon in Benzol suspendirt und Anilin zusetzt, doch findet die Einwirkung hierbei etwas langsamer statt,

indessen dürfte diese letztere Methode der Gewinnung wohl den Vorzug verdienen.

Dies gelbe Derivat ist in seinem Verhalten verschieden von dem der rothen Verbindung. Es ist in Ammoniak unlöslich, schwer löslich in Natriumcarbonat, löslich dagegen noch in viel verdünnter Natronlauge. Es hat demnach bei weitem nicht mehr die sauren Eigenschaften wie letztere Verbindung.

Aus der kalten frisch bereiteten alkalischen Lösung fällt Säure den gelben Körper unverändert wieder aus, während beim Kochen oder längerem Stehen derselben Zersetznng eintritt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure schmilzt der Körper constant bei 186°C.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1)	0,2009 gr	gab	0,4781 gr	CO_2	und	0,0900 gr	H_2O	
2)	0,2300 »	»	0,5449 »	»	»	0,1015 »	»	
3)	0,2203 »	»	0,5221 »	»	»	0,0978 »	»	
4)	0,2316 »	»	0,5485 »	»	»	0,1086 »	»	
5)	0,2431 »	»	20,3 cc N.	bei	750 mm	Druck	12°C.	
6)	0,2172 »	»	18,8 »	»	749 »	»	12°C.	
7)	0,2418 »	»	21,2 »	»	745 »	»	13°C.	

	C.	H.	N.
1)	64,91%	4,97%	»
2)	64,61 »	4,94 »	»
3)	64,63 »	4,93 »	»
4)	64,59 »	5,21 »	»
5)	»	»	9,78 %
6)	»	»	10,15 »
7)	»	»	10,12 »

Zu 1 und 5 war die Substanz nach dem Ausfällen erst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Zu 2. 3. 4. 6 und 7 war das wie vor gereinigte Product nochmals aus Eisessig umkrystallisirt.

Bei Verbrennung 4 wurde, die Substanz mit Kupferoxyd gemischt, im geschlossenen Rohre verbrannt. Die anderen Verbrennungen wurden im offnen Rohre im Sauerstoffstrom resp. nach der Zulkowski'schen Methode gemacht.

Die einfachste empirische Formel, die sich aus den gefundenen Zahlen ableiten lässt, wäre:

$$C_{16}H_{14}N_2O_4$$

dieselbe verlangt

C64,43 H4,7 N9,40.

Der Körper liefert mit concentrirter Salpetersäure behandelt ein Nitroproduct. Dasselbe ist in Ammoniak löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich, konnte aber gleich wie das Derivat der rothen Verbindung nicht krystallisirt erhalten werden.

In der Absicht, Salze und Aether dieser gelben Anilinverbindung darzustellen, wurde eine abgewogene Menge derselben mit der berechneten Menge Natriumaethylat erwärmt um das neutrale Natriumsalz zu erhalten.

Nachdem sich alles gelöst hatte, stellte es sich heraus, dass nicht das Natriumsalz entstanden war, sondern dass das Natriumalkoholat zersetzend auf die gelbe Verbindung eingewirkt hatte, unter Bildung eines durch Zusatz von Salzsäure ausfallenden Körpers, der sich durch seine sehr stark sauren Eigenschaften auszeichnet, und unter Abscheidung von Anilin, welch letzteres sich schon durch den Geruch bemerkbar machte, später dann auch in grösserer Menge abgesondert wurde.

Das saure Filtrat lieferte mit Aether ausgezogen weitere Ausbeute jenes Zersetzungsproductes; dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in geschmolzenem Zustand, ist in Ammoniak sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren in Gestalt gelbweisser Flocken abgeschieden.

In heissem Wasser ist der Körper leicht, schwieriger in kaltem löslich. Es gelang nicht, ihn aus Alkohol, Eisessig, die ihn in grosser Menge aufnehmen, krystallisirt zu erhalten. In Benzol, Toluol, Chloroform ist er unlöslich.

Das Spaltungsproduct ist sehr beständig. Von concentrirter Salpetersäure und von Natronlauge scheint es nicht angegriffen zu werden. Längeres Kochen seiner alkoholischen Lösung mit

Anilin bewirkte keine Veränderung. Unter heissem Wasser schmilzt der Körper, während sonst sein Schmelzpunkt bei etwa 150° liegt.

Die Analysen stimmen sehr schlecht überein und zeigen deutlich, dass der Körper nicht ganz rein ist.

Es wurden gefunden:

	C.	H.	N.
1)	63,61%	4,70%	»
2)	61,75 »	4,02 »	»
3)	63,96 »	4,72 »	»
4)	61,96 »	4,15 »	»
5)	»	»	8,85 %.

Orthotoluidin und Paratoluidin liefern ebenfalls mit Nitroβnaphtochinon charakteristische Verbindungen, die dem rothen Anilinderivate sehr ähnlich sind.

Die Orthotoluidinverbindung schmilzt bei 240°, die Paratoluidinverbindung bei 241°.

Die Bildung der gelben Verbindung aus dem rothen Anilidonitro β Naphtochinon ist nicht gut zu erklären, wenn man für die erstere die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_4$ für die letztere aber $C_{16}H_{10}N_2O_4$ annimmt. Die Gewichtszunahme bei der Umwandlung beweist im Gegentheil, dass noch Anilin aufgenommen wird und, dass die Verbindung ein grösseres Moleculargewicht haben muss, als obige Formel ausdrückt.

Um dieses zu bestimmen, dachte ich das Bromanilinderivat des Nitro β Naphtochinons darzustellen und aus diesem durch Einwirkung von Anilin ein dem gelben Körper entsprechendes Product zu erhalten.

Die Darstellung des rothen Bromanilinderivates gelingt leicht, wenn man die zur Gewinnung der analogen Anilinverbindung gegebene Vorschrift einhält und statt Anilin eine alkoholische Lösung von Parabromanilin anwendet.

Der Körper gleicht sehr der Anilinverbindung, ist nur etwas mehr hellroth. Er löst sich in Natriumcarbonat und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 245—246°C.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,2734gr gaben 0,5248gr CO_2 und 0,0691gr H_2O
2) 0,3186 » » 0,1559 » AgBr.

	C.	H.	Br.
1)	52,35 %	2,81 %	»
2)	»	»	20,82 %

Der Körper $C_{10}H_4 . OH . O . NC_6H_4Br . NO_2$ verlangt: C 51,47 H 2,41 Br 21,44.

Kocht man diese rothe Bromanilinverbindung einige Zeit mit Alkohol und Anilin, so geht sie vollkommen in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Product aus.

Dasselbe wurde durch Auflösen in kalter Natronlauge, Wiederausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig rein in krystallinischem Zustande erhalten.

Der Körper ist bromfrei und schmilzt bei 186°C. Demnach ist das zuerst eingetretene Bromanilin durch Anilin verdrängt, unter Bildung des auch direct aus dem rothen Anilinderivate entstehenden gelben Körpers.

Bromanilin wirkt auf das rothe Bromanilinderivat zwar ein und es entsteht ein gelbes Product, welches gereinigt bei 234° schmilzt, aber es war trotz vieler Versuche nicht möglich, zu einer Analyse hinreichende Mengen, rein zu erhalten, was um so mehr zu bedauern ist, als eine solche wahrscheinlich zur Aufklärung über die Zusammensetzung des gelben Anilidonitro β Naphtochinons beigetragen haben würde.

Versuche auf umgekehrtem Wege durch Einwirkung von Bromanilin auf das rothe Anilidonitro β Naphtochinon ein bromhaltiges Product zu erhalten blieben ohne Erfolg, da die gewonnenen gelben Reactionsproducte stets beim Umkrystallisiren verharzten.

Analysen der entsprechenden gelben Toluidinverbindungen würden auch von Werth gewesen sein, aber es gelang auch hier nicht, genügende Mengen zu erhalten. Ich muss deshalb auf eine Erklärung der Reaction, die bei der Umwandlung der rothen Körper in die gelben stattfindet, verzichten und werde mich darauf beschränken, nachfolgend nur noch ihre Schmelzpunkte anzugeben.

Anilin wirkt auf die rothen Toluidinverbindungen ein, ohne die Toluidinreste zu verdrängen.

Die rothe Paratoluidinverbindung liefert ein gelbes Product, das gereinigt bei 155° schmilzt.

Die Orthotoluidinverbindung liefert einen anologen Körper. Derselbe schmilzt bei 154°C.

Lässt man statt Anilin Paratoluidin und Orthotoluidin auf die rothen Toluidinderivate wirken, so erhält man andere gelbe Verbindungen, jedoch erst nach längerem Stehen.

Dieselben haben einen anderen Schmelzpunkt und werden wohl dem gelben Anilidonitro β Naphtochinon analog zusammengesetzt sein.

Das Orthotoluidinderivat schmilzt bei 144°C, die Paratoluidinverbindung bei 222°C.

Schlussbetrachtung.

Das Ergebniss vorstehender Untersuchungen ist kurz folgendes:

Die Toluidinderivate des β Naphtochinons sind den entsprechenden Anilinderivaten analog. Die Spaltung der Aether verläuft aber normal, während sich bei den allerdings nur vorläufigen Versuchen mit den Anilidoaethern einige Abweichungen zeigten.

Die moleculare Zusammensetzung der Nitrosoverbindung scheint jetzt sicher festgestellt zu sein, ebenso die ihrer Derivate, mit Ausnahme des durch Einwirkung von Natronlauge entstehenden gelben Körpers. Zur vollständigen Erklärung der Constitution dieser Verbindungen hat dagegen die Arbeit nicht geführt.

Da bei der Einwirkung von salpetriger Säure jedenfalls zwei Molecüle des Toluido β Naphtochinons in Reaction treten, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass aus den beiden Molecülen zuerst durch Oxydation zwei Wasserstoffatome austreten, unter Bildung eines Toluidodinaphtochinons, und dass auf dieses dann die salpetrige Säure einwirkt.

Legt man nun die von Liebermann aufgestellte und später von Zincke angenommene indessen noch nicht mit voller Sicherheit bewiesene Formel $C_{10}H_5\begin{cases}OH & \beta\\ O & \alpha\\ N\,C_6H_5 & \alpha\end{cases}$ für das Anilido β Naphtochinon zu Grunde, so könnte wohl die salpetrige Säure auf die Hydrozylgruppe einwirken unter Bildung eines Nitrokörpers

$$\begin{array}{l} C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ O \\ NC_6H_4CH_3 \end{array} \right. \\ \quad | \\ C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} NC_6H_4CH_3 \\ O \\ NO_2 \end{array} \right. \end{array} = C_{34}H_{22}N_4O_6$$

Eine solche Wirkung der salpetrigen Säure ist bis jetzt jedoch nicht beobachtet worden, und ausserdem widerspricht dieser Annahme das Verhalten des Körpers bei der Reduction. Es treten für je ein Atom Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff ein; bei einer Nitroverbindung würden zwei Wasserstoffatome an Stelle zweier Sauerstoffatome treten.

Bei weitem wahrscheinlicher erscheint die folgende Formel für die Nitrosoverbindung:

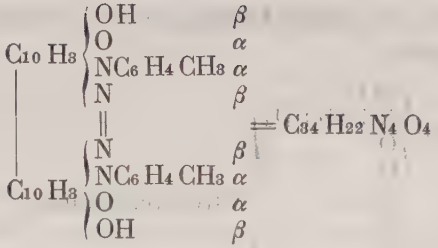
$$\begin{array}{l} C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OH & \beta \\ O & \alpha \\ NC_6H_4CH_3 & \alpha \\ NO & \beta \end{array} \right. \\ \quad | \\ C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{ll} NO & \beta \\ NC_6H_4CH_3 & \alpha \\ O & \alpha \\ OH & \beta \end{array} \right. \end{array} = C_{34}H_{22}N_4O_6$$

Das blaue Reductionsproduct würde dann durch die Formel

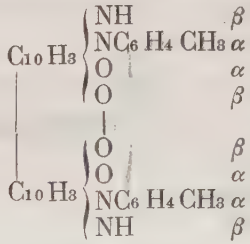
$$\begin{array}{l} C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OH & \beta \\ O & \alpha \\ NC_6H_4CH_3 & \alpha \\ NH_2 & \beta \end{array} \right. \\ \quad | \\ C_{10}H_3 \left\{ \begin{array}{ll} NH_2 & \beta \\ NC_6H_4CH_3 & \alpha \\ O & \alpha \\ OH & \beta \end{array} \right. \end{array} = C_{34}H_{26}N_4O_4$$

auszudrücken sein, welche zeigt, dass die Verbindung basische Eigenschaften besitzt, und dass sie eine Tetracetylverbindung zu bilden vermag.

Das aus der blauen Verbindung dargestellte Oxydationsproduct könnte nach der Formel



zusammengesetzt sein, da es aber auch aus der Tetracetylverbindung durch Oxydation entsteht, so ist auch die Formel



möglich, denn jedenfalls treten zwei Acetylreste an Stelle der Hydroxylwasserstoffe und zwei in je eine NH_2 Gruppe ein.

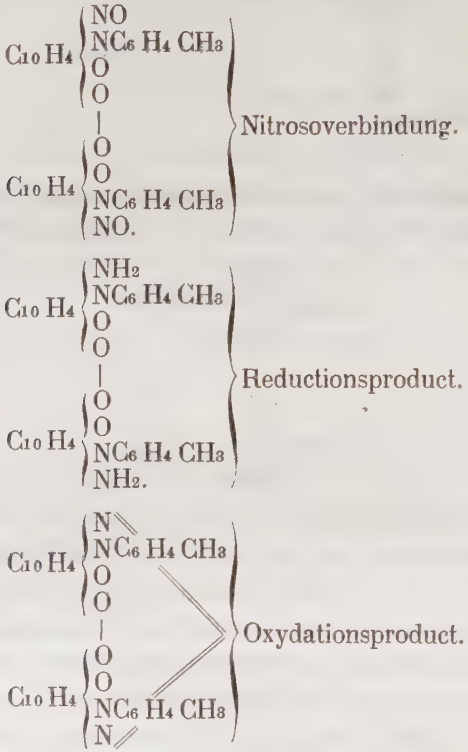
In Bezug auf die Nitrosoverbindung muss aber hervorgehoben werden, dass sie nur schwach saure Eigenschaften hat[1]), und dass sie keine Acetylverbindung zu bilden vermag, was allerdings die ursprüngliche Substanz auch nicht thut.

Dass es nicht gelang, jene Verbindungen aus dem von Stenhouse und Groves entdekten Dichinon, in dem man doch wohl eine Kohlenstoffbindung annehmen muss, zu erhalten, könnte vielleicht zu der Meinung führen, dass die Verdoppelung der Molecüle bei der Bildung mit Hülfe der beiden Hydroxylgruppen zu Stande kommt. Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass mit den Aethern keine Nitrosoverbinduug zu bekommen war.

---

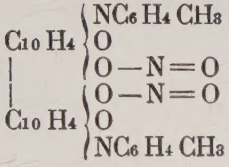
1) Da sich die Nitrosoverbindung bei der Einwirkung von Natronlauge momentan löst und dann sofort in den neuen gelben Körper übergeht, so treten vielleicht hierdurch die sauren Eigenschaften nicht so hervor.

Nimmt man eine solche Bindung an, so kommt man zu folgenden Formeln



Auch diese Formeln erklären die Reduction und die Oxydation genügend, lassen aber die Bildung einer Tetracetylverbindung nicht voraussehen, auch müssten solche Körper durch nascirenden Wasserstoff leicht gespalten werden können, indem sich die beiden Sauerstoffe in Hydroxylgruppen zurückverwandeln.

Noch weniger wahrscheinlich ist es, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydroxylgruppe ein Salpetrigsäure Aether



entsteht, denn dann müsste man annehmen, dass bei der Reduction schon eine moleculare Umlagerung stattfände.

Die Bindung der beiden Molecüle ist noch auf andere Weise denkbar, so z. B. durch Sauerstoff- und Kohlenstoffbindung, doch haben alle so erhaltenen Formeln wenig für sich.

Die Annahme, dass die Körper zu den von Victor Meyer in letzter Zeit gefundenen Isonitrosoverbindungen in naher Beziehung stehen, ist wohl ausgeschlossen, da die Gruppe =NOH, welche in allen jenen Verbindungen angenommen wird, stets an die Stelle zweier an ein Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoffe tritt. Sie müsste also bei der Bildung des Nitrosokörpers in den Toluidinrest treten und zwar in die Methylgruppe, da eine solche in dem Anilido β Naphtochinon nicht vorhanden ist, so könnte es auch keine analoge Verbindung liefern.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} NC_6H_4CH_3 \\ O \\ O-N=O \end{array} \right. \\ \\ C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} O-N=O \\ O \\ NC_6H_4CH_3 \end{array} \right. \end{array}$$

entsteht, denn dann müsste man annehmen, dass bei der Reduction schon eine moleculare Umlagerung stattfände.

Die Bindung der beiden Molecüle ist noch auf andere Weise denkbar, so z. B. durch Sauerstoff- und Kohlenstoffbindung, doch haben alle so erhaltenen Formeln wenig für sich.

Die Annahme, dass die Körper zu den von Victor Meyer in letzter Zeit gefundenen Isonitrosoverbindungen in naher Beziehung stehen, ist wohl ausgeschlossen, da die Gruppe = NOH, welche in allen jenen Verbindungen angenommen wird, stets an die Stelle zweier an ein Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoffe tritt. Sie müsste also bei der Bildung des Nitrosokörpers in den Toluidinrest treten und zwar in die Methylgruppe, da eine solche in dem Anilido β Naphtochinon nicht vorhanden ist, so könnte es auch keine analoge Verbindung liefern.

Vorstehende Arbeit wurde im Laufe der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität zu Marburg angefertigt.

Herrn Professor Dr. Th. Zincke sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank für seine freundliche Unterstützung.

Universitäts-Buchdruckerei. (R. Friedrich).